



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets 5 :</b> <b>B01D 69/10</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 92/06775</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> <b>30 avril 1992 (30.04.92)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> <b>PCT/FR91/00826</b> <b>(22) Date de dépôt international:</b> <b>21 octobre 1991 (21.10.91)</b>		<b>(74) Mandataire:</b> <b>BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).</b>	
<b>(30) Données relatives à la priorité:</b> <b>90/13031</b> <b>22 octobre 1990 (22.10.90)</b> <b>FR</b>		<b>(81) Etats désignés:</b> <b>AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US.</b>	
<b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> <b>COMMIS-SARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31-33, rue de la Fédération, F-75015 Paris (FR).</b>		<b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
<b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> <b>BARDOT, Colette [FR/FR]; 88, rue Racine, F-69100 Villeurbanne (FR).</b> <b>CARLES, Maurice [FR/FR]; 2, boulevard Laennec, F-26700 Pierrelatte (FR).</b> <b>DESPLANTES, René [FR/FR]; Espeluche, F-26780 Malataverne (FR).</b> <b>SCHRIVE, Luc [FR/FR]; 8, allée des Cèdres, F-30200 Bagnols-sur-Cèze (FR).</b>			
<b>(54) Title: REVERSE OSMOSIS OR NANOFILTERING MEMBRANE AND PROCESS FOR ITS MANUFACTURE</b>			
<b>(54) Titre: MEMBRANE D'OSMOSE INVERSE OU DE NANOFILTRATION ET SON PROCEDE DE FABRICATION</b>			
<b>(57) Abstract</b>			
<p>Reverse osmosis or nanofiltering membrane and process for its manufacture. The membrane comprises a porous support made from an inorganic substance, coated on one side with an initial mesoporous layer of an inorganic material, for example, <math>TiO_2</math>, having an average pore radius less than 10 nm, and a second active layer, of a thickness of between 0.1 to 1 <math>\mu m</math>, made from sulphonated polysulphone, polybenzimidazolone, grafted vinylidene polyfluoride or Nafion<sup>R</sup>.</p>			
<b>(57) Abrégé</b>			
<p>L'invention concerne une membrane d'osmose inverse ou de nanofiltration et son procédé de fabrication. Cette membrane comprend un support poreux en substance inorganique revêtu sur une face d'une première couche mésoporeuse en matériau inorganique, par exemple en <math>TiO_2</math>, ayant un rayon moyen de pore inférieur à 10nm, et d'une seconde couche active, ayant une épaisseur de 0,1 à 1<math>\mu m</math>, réalisée en polysulfone sulfonée, polybenzimidazolone, polyfluorure de vinylidène greffé ou Nafion<sup>R</sup>.</p>			
<b>BEST AVAILABLE COPY</b>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MC	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU <sup>+</sup>	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TC	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

+ Toute désignation de "SU" produit ses effets dans la Fédération de Russie. On ignore encore si une telle désignation produit ses effets dans les autres Etats de l'ancienne Union soviétique.

Membrane d'osmose inverse ou de nanofiltration et son procédé de fabrication.

La présente invention a pour objet une membrane d'osmose inverse ou de nanofiltration, utilisable notamment dans les industries agroalimentaires et pharmaceutiques.

5 De façon plus précise, elle concerne des membranes organominérales présentant des perméabilités importantes et une bonne résistance aux pressions élevées et aux traitements chimiques agressifs tels que stérilisation à la vapeur d'eau à 120°C et lavage 10 par des solutions acides ou basiques.

On rappelle qu'une membrane semiperméable est une membrane comportant une couche active ayant la propriété de permettre la diffusion sélective de certaines espèces de façon à retenir des espèces 15 choisies telles que le chlorure de sodium.

Une membrane de nanofiltration est une membrane qui permet de retenir les substances ayant un poids moléculaire supérieur à un certain seuil situé dans la gamme des poids moléculaires allant 20 de 50 à 1 000.

Les membranes organominérales sont des membranes comportant un support poreux en substance inorganique sur lequel est disposée une couche active en polymère organique.

25 Des membranes organominérales sont décrites en particulier dans les documents US-A- 4 861 480, EP-A- 0 250 327 ainsi que dans la demande de brevet japonais publiée 59-206008 au nom de TDK Corp.

Dans le document US-A- 4 861 480, ces membranes organominérales sont des membranes semiperméables, 30 constituées par un support poreux en substance

inorganique comprenant une couche externe microporeuse ayant une épaisseur de 1 à 2 $\mu$ m, revêtu d'une couche organique dense, semiperméable, à base de polymère ou copolymère de fluorure de vinylidène ayant des 5 groupes fonctionnels donnant à la membrane une perméabilité sélective vis-à-vis de l'eau ou d'autres solvants.

Ces membranes sont utilisables en particulier comme membranes d'osmose inverse pour retenir par 10 exemple le chlorure de sodium.

Le document EP-A- 0 250 327 décrit un élément d'ultrafiltration, d'hyperfiltration ou de déminéralisation comprenant un support poreux en substance inorganique et une membrane microporeuse cloisonnée, 15 asymétrique, en polymère organique, réalisée sur l'une des faces du support poreux et imbriquée dans les pores du support poreux affleurant cette surface sans dépasser celle-ci. Cet élément peut être utilisé pour la déminéralisation de l'eau par effet "Donnan".

20 Dans cet élément, la couche séparative est imbriquée dans la porosité superficielle d'un support poreux, ce qui permet de traiter des effluents sans préfiltration car la couche séparative étant légèrement en retrait de la surface du support, elle 25 est ainsi insensible aux impacts d'éventuelles particules solides en suspension.

Dans ce document, l'épaisseur de la couche séparative est de 25 à 200 $\mu$ m, ce qui conduit à des perméabilités à l'eau de 0,05 à 2,5.10<sup>-5</sup>m.d<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>.

30 Bien que les membranes décrites dans ces deux documents présentent des propriétés satisfaisantes, il serait intéressant de pouvoir encore améliorer leur perméabilité aux solutions traitées.

La demande de brevet japonais 59/206008 décrit un filtre comprenant un support poreux céramique sur lequel est disposée une membrane organique mince semi-perméable, utilisable pour l'osmose inverse.

5 Dans ce cas, l'épaisseur est d'au moins 1µm. Ainsi, on peut obtenir de bonnes perméabilités, mais les matériaux organiques utilisés ne sont pas adaptés à la séparation des solutés dans la gamme de poids moléculaires allant de 50 à 1 000.

10 La présente invention a précisément pour objet une membrane organominérale de nanofiltration ou d'osmose inverse qui présente des propriétés améliorées par rapport aux membranes décrites dans ces documents.

15 Selon l'invention, la membrane d'osmose inverse ou de nanofiltration comprend un support poreux en substance inorganique revêtu sur une face

- d'une première couche mésoporeuse en matériau inorganique ayant un rayon moyen de pore 20 inférieur à 10nm, et

- d'une seconde couche active disposée sur la première couche mésoporeuse, ayant une épaisseur de 0,1 à 1µm, réalisée en polymère organominéral ou en polymère organique choisi dans le groupe comprenant les polysulfones sulfonées, les polybenzimidazolones, les polyfluorures de vinylidène greffés par du méthacrylate de diaminoéthyle et les ionomères perfluorés.

30 Dans cette membrane, le choix des polymères constituant la seconde couche active permet en particulier d'obtenir des couches actives encore plus minces que dans le cas du document US-A- 4 861 480 et d'améliorer fortement la perméabilité de la membrane aux solutions traitées. De plus, les polymères utilisés

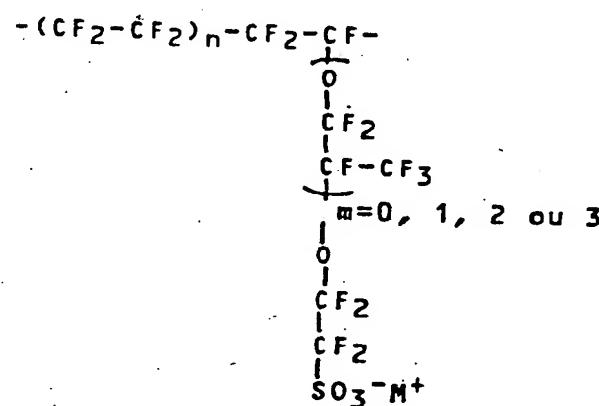
permettent aussi d'accroître l'affinité de la membrane pour le solvant des solutions traitées, ce qui améliore également la perméabilité.

Ainsi, lorsque les solutions traitées sont 5 des solutions aqueuses ou polaires, la couche active est réalisée en polymère hydrophile, par exemple en polybenzimidazolone, en polyfluorure de vinylidène greffé par du méthacrylate de diaminoéthyle, en polysulfone sulfonée ou en ionomère perfluoré 10 comportant des groupements échangeurs de cations répondant par exemple aux formules  $-SO_3M$  ou  $-COOM$  avec M représentant un proton, un cation métallique ou une entité cationique plus complexe.

15 A titre d'exemple de tels ionomères, on peut citer le polymère perfluoré sulfonique répondant à la formule :

20

25



30 dans laquelle M représente un proton, un cation métallique ou un cation complexe, m est un nombre entier allant de 0 à 3 et n est un nombre entier allant de 0 à 16. Cet ionomère est commercialisé sous la marque Nafion®.

Dans ce cas, on peut aussi utiliser des polymères organominéraux tels que les polyphosphazènes et les polymères contenant du silicium.

Dans la membrane de l'invention, les bonnes propriétés mécaniques ainsi que la bonne résistance à la pression sont dues en particulier à la présence du support en substance inorganique.

5 Les substances inorganiques susceptibles d'être utilisées pour réaliser ce support peuvent être des métaux ou des alliages métalliques, par exemple le nickel et les alliages de nickel, l'acier inoxydable ou tout alliage insensible à la corrosion 10 dans le milieu utilisé. On peut aussi utiliser du carbone poreux, ou encore un matériau céramique tel qu'un oxyde, un carbure, un nitrure ou un siliciure, par exemple l'alumine ou le carbure de silicium.

15 Selon l'invention, la première couche mésoporeuse disposée sur le support, qui présente un rayon moyen de pore inférieur à 10nm, peut être réalisée en oxyde ou hydroxyde métallique simple ou mixte, par exemple en alumine, en oxyde de zirconium ou en oxyde de titane.

20 L'invention a également pour objet un procédé de fabrication de la membrane d'osmose inverse ou de nanofiltration décrite ci-dessus.

Le procédé comprend les étapes successives suivantes :

25 a) application sur une face d'un support poreux en substance inorganique d'une solution colloïdale du matériau inorganique destiné à former la première couche mésoporeuse,

30 b) séchage de la solution colloïdale ainsi appliquée,

c) traitement thermique de la couche séchée,

d) introduction dans les pores de la couche ainsi séchée d'un composé capable de boucher les pores,

5 e) mise en contact du support revêtu de la première couche mésoporeuse contenant ledit composé avec une solution du polymère organominéral ou du polymère organique destiné à former la seconde couche dans un solvant ne dissolvant pas le composé utilisé dans l'étape d),

10 f) séchage de la solution pour évaporer le solvant, et

15 10 g) immersion du support ainsi traité dans un liquide capable de dissoudre le composé utilisé dans l'étape d) sans dissoudre la première couche mésoporeuse et la seconde couche active.

15 L'utilisation, selon le procédé de l'invention, d'un composé obturant les pores de la première couche mésoporeuse, permet de déposer ensuite sur cette première couche une seconde couche active extrêmement fine, ce qui, combiné avec le choix d'un polymère approprié, permet d'obtenir une perméabilité de la membrane aux solutions traitées 10 à 20 fois 20 plus élevée que celle que l'on obtient notamment avec le document US-A- 4 861 480.

25 Les étapes a) à c) du procédé de l'invention, qui concernent le dépôt de la première couche mésoporeuse, peuvent être réalisées en utilisant les techniques sol-gel décrites, par exemple pour  $Al_2O_3$ , dans le document FR-A- 2 550 953.

30 Après réalisation de la première couche mésoporeuse sur la surface du support poreux, on introduit dans les pores de cette couche un composé capable de boucher les pores. Ce composé est choisi en particulier en fonction du solvant qui sera utilisé dans l'étape suivante de réalisation de la seconde couche active organique.

35 En effet, le composé ne doit pas être dissous par ce solvant afin de permettre la réalisation d'une

couche active uniquement sur la surface du support poreux. Dans le cas où l'on utilise le diméthylformamide comme solvant, le composé peut être du chlorure de sodium.

5 L'introduction du composé dans les pores peut être effectuée par imprégnation de la couche mésoporeuse au moyen d'une solution aqueuse de ce composé suivie d'un séchage et d'un lavage contrôlé pour éliminer l'excès superficiel de composé. Lorsqu'il 10 s'agit de NaCl, le lavage peut être effectué avec du méthanol.

Lorsque le solvant utilisé dans l'étape e) est du diméthylformamide, le composé capable de boucher les pores peut être aussi de la gélatine, 15 qui peut être introduite dans les pores à partir d'une solution aqueuse de gélatine que l'on laisse solidifier puis sécher à la température ambiante.

Après bouchage des pores de la première couche mésoporeuse, on peut déposer la deuxième couche 20 active organique sur le support par mise en contact de celui-ci avec une solution appropriée du polymère organique ou organominéral. Les solvants utilisés dépendent en particulier de la nature du polymère à déposer.

25 Dans le cas des polysulfones, des polybenzimidazolones et des polyfluorures de vinylidène, le solvant utilisé peut être le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde (DMSO), la N-méthyl-2-pyrrolidone, le diméthylacétamide, etc.

30 Pour ce dépôt, l'épaisseur de la seconde couche active peut être réglée en particulier en choisissant la concentration en polymère de la solution. En effet, l'épaisseur de la couche active déposée augmente avec la concentration en polymère de la 35 solution utilisée.

Généralement, les concentrations en polymère sont faibles et peuvent aller par exemple de 0,2 à 2%.

Lorsque le polymère utilisé est un ionomère perfluoré tel que le Nafion®, on peut utiliser des solutions de l'ionomère dans des mélanges eau/alcool, par exemple un mélange eau/éthanol, comme il est décrit dans FR-A- 2597491.

L'emploi d'une solution eau/éthanol permet 10 d'obtenir en particulier des membranes très minces présentant des perméabilités à l'eau encore plus élevées.

Après application de la solution de polymère, 15 on effectue un séchage pour évaporer le solvant et former la couche active. Les propriétés séparatives de cette couche active dépendent en particulier du taux d'évaporation du solvant, qui est généralement de 95 à 100%. On immerge ensuite l'ensemble dans 20 un liquide approprié pour éliminer le composé obturant les pores et conditionner la membrane en vue de ses utilisations.

Le liquide utilisé est généralement de l'eau.

D'autres caractéristiques et avantages 25 de l'invention apparaîtront mieux à la lecture des exemples suivants donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

Dans les exemples 1 à 6 qui suivent, on utilise le même support poreux en alumine revêtu 30 d'une couche mésoporeuse en oxyde de titane, mais des couches actives différentes.

Exemple 1 : Membrane comportant une couche active en polybenzimidazolone.

On part d'un support en alumine tubulaire 35 d'un diamètre interne de 7mm ayant un diamètre de

pore sur sa face interne de  $0,2\mu\text{m}$ , et on dépose sur la surface interne de ce support tubulaire une couche d'apprêt mésoporeuse en oxyde de titane.

Pour effectuer ce dépôt, on met en contact 5 la face interne du support poreux tubulaire avec une solution colloïdale d'hydroxyde de titane, puis on sèche et on soumet l'ensemble à un traitement thermique à  $450^\circ\text{C}$  pendant 2h.

On obtient ainsi une membrane minérale 10 comportant une couche mésoporeuse ayant un rayon moyen de pore de  $8,7\text{nm}$ .

On imprègne alors la couche mésoporeuse de  $\text{TiO}_2$  avec une solution aqueuse à 25% en poids de  $\text{NaCl}$ . On sèche l'ensemble pour éliminer l'eau, 15 puis on effectue un lavage contrôlé avec du méthanol pour enlever l'excès superficiel de  $\text{NaCl}$ .

On met ensuite en contact le support ainsi traité, revêtu de la couche mésoporeuse dont les pores ont été bouchés par du  $\text{NaCl}$ , avec une solution 20 à 0,2% (P/P) de polybenzimidazolone dans du diméthylformamide (DMF). On sèche ensuite pour évaporer 99% du solvant, puis on plonge la membrane dans l'eau à la température ambiante pour éliminer le chlorure de sodium et la conditionner. La couche active en 25 polybenzimidazolone (PBIL) a une épaisseur de  $0,25\mu\text{m}$  avant immersion de la membrane dans l'eau.

On détermine alors les caractéristiques de perméabilité et de rétention de la membrane ainsi obtenue en faisant circuler à l'intérieur de celle-ci 30 une solution appropriée (solution de polyéthylène glycol, eau, ou solution de  $\text{NaCl}$ ) sous une pression de 6MPa, à une température de  $40^\circ\text{C}$ , avec une vitesse tangentielle de 1m/s et on détermine le débit du perméat et sa concentration en soluté (polyéthylène 35 glycol 1000, polyéthylène glycol 200 ou  $\text{NaCl}$ ). Les

résultats sont donnés dans le tableau joint.

Ainsi, lorsque le soluté est du polyéthylène glycol ayant un poids moléculaire de 1 000 et que la solution traitée est une solution aqueuse à 50g/l de polyéthylène glycol, le taux de rétention du polyéthylène glycol 1000 est de 98%. Le flux de perméat dans le cas d'eau pure est de 600L/d.m<sup>2</sup>.

Exemple 2 : Membrane comportant une couche active en polyfluorure de vinylidène greffé par du méthacrylate de diaminoéthyle.

Dans cet exemple, on suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer un support en alumine muni d'une couche mésoporeuse de TiO<sub>2</sub> dont les pores ont été bouchés par du NaCl.

On dépose ensuite sur ce support une couche active de polyfluorure de vinylidène greffé par du méthacrylate de diaminoéthyle (PVDF-MAD) en mettant en contact ce support avec une solution à 1% (P/P) de PVDF-MAD dans du diméthylformamide (DMF).

On évapore ensuite 99% du solvant, puis on immerge la membrane dans de l'eau pure pour éliminer le chlorure de sodium et la conditionner. On obtient ainsi une membrane ayant une couche active en PVDF-MAD d'une épaisseur de 0,3µm avant immersion dans l'eau.

On détermine comme dans l'exemple 1 les taux de rétention et les flux de perméat de la membrane ainsi obtenue dans le cas d'eau pure et d'une solution de polyéthylène glycol contenant 25g/l de PEG 1000 et 25g/l de PEG 200.

Les résultats sont donnés dans le tableau joint.

Exemple 3 : Membrane organominérale comprenant une couche active en polysulfone sulfonée.

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 1 pour préparer un support en alumine revêtu

d'une couche mésoporeuse de  $TiO_2$ , puis on bouche les pores de cette couche avec de la gélatine en l'imprégnant d'une solution aqueuse de gélatine à 2 ou 3 % que l'on laisse solidifier, et sécher à 5 la température ambiante.

On dépose ensuite sur la couche mésoporeuse ainsi traitée, la couche active de polysulfone sulfonée (PSS) en mettant en contact la couche mésoporeuse traitée avec une solution à 1% de PSS dans du DMF. 10 Après évaporation contrôlée du solvant à un taux de 99%, on immerge le support ainsi traité dans une solution aqueuse à 125g/l de  $NaNO_3$  pour éliminer la gélatine et conditionner la membrane.

On obtient ainsi une membrane de nanofiltration dont la couche active organique a une épaisseur d'environ  $0,4\mu m$  avant immersion dans la solution aqueuse.

On détermine comme dans l'exemple 2 les taux de rétention et les débits de perméat de la membrane. 20 Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau joint.

Exemple 4 : Membrane organominérale comportant une couche active en Nafion®.

Dans cet exemple, on suit le même mode 25 opératoire que dans l'exemple 3 pour préparer un support poreux en alumine revêtu d'une couche mésoporeuse de  $TiO_2$  dont les pores ont été bouchés par de la gélatine.

On dépose ensuite sur ce support une couche 30 active de Nafion® en mettant en contact la couche mésoporeuse avec une solution hydroalcoolique à 1,25% de Nafion 117® sous forme  $H^+$ .

Après évaporation complète du solvant, 35 on procède à l'hydratation de la membrane par percolation d'eau sous pression et température croissantes.

On obtient ainsi une membrane dont la couche active a une épaisseur de  $0,5\mu\text{m}$  avant le traitement d'hydratation.

On détermine comme dans les exemples précédents les taux de rétention et les perméabilités de la membrane obtenue. Les résultats sont donnés dans le tableau joint.

Exemple 5 : Membrane organominérale comportant une couche active en Nafion®.

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 4 pour préparer un support en alumine revêtu d'une couche mésoporeuse en  $\text{TiO}_2$  dont les pores ont été bouchés par de la gélatine, puis on dépose sur la couche mésoporeuse ainsi traitée une couche active de Nafion par mise en contact de cette couche avec une solution hydroalcoolique comprenant 0,6% de Nafion 117®. Après évaporation complète du solvant, on procède à l'hydratation de la membrane par percolation d'eau comme dans l'exemple 4.

L'épaisseur de la couche active de la membrane ainsi obtenue est d'environ  $0,1\mu\text{m}$  avant le traitement d'hydratation.

On détermine comme dans les exemples précédents les flux de perméat et les taux de rétention de la membrane ainsi obtenue. Les résultats sont donnés dans le tableau annexé.

Exemple 6 : Membrane organominérale comportant une couche active en Nafion 117® sous forme  $\text{Li}^+$ .

On suit le même mode opératoire que dans l'exemple 3 pour préparer un support poreux en alumine revêtu d'un couche mésoporeuse en  $\text{TiO}_2$  dont les pores ont été bouchés par de la gélatine, puis on met en contact la couche mésoporeuse avec une solution de Nafion 117® sous forme  $\text{Li}^+$  dans un mélange d'éthanol

et d'eau (50/50 en volume) ayant une concentration en Nafion® de 1,25 %.

Après évaporation complète des solvants, on procède à l'hydratation de la membrane par percolation d'eau sous pression et température croissantes comme dans l'exemple 4. L'épaisseur de la couche active, calculée pour le polymère non gonflé d'eau, est inférieure à 0,2µm.

On détermine alors les taux de rétention 10 et les flux de perméat de la membrane ainsi obtenue en opérant dans les mêmes conditions que dans les exemples précédents. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau annexé.

Dans le tableau annexé on a également donné 15 à titre comparatif les taux de rétention et les flux de perméat obtenus avec la membrane organominérale de l'exemple 2 du document US-A- 4 861 480.

Au vu des résultats de ce tableau, on constate que les débits de perméat sont nettement plus 20 élevés avec les membranes de l'invention qu'avec la membrane du document US-A- 4 861 480.

De même, on remarque que la membrane du document US-A- 4 861 480 a un taux de rétention de 90% pour le chlorure de sodium, alors que la membrane 25 de l'exemple 3 a un taux de rétention pour le chlorure de sodium qui est seulement de 5%.

Les taux de rétention des membranes de l'invention vis-à-vis du polyéthylène glycol 1000 sont très élevés puisqu'ils vont de 98 à plus de 30 99,5%. Dans le cas du polyéthylène-glycol 200, on obtient aussi des taux de rétention élevés.

Ainsi, grâce au procédé de l'invention et au choix des couches actives utilisées, on peut 35 obtenir des membranes organominérales ayant des performances supérieures à celles que l'on obtenait auparavant.

TABLEAU

Polymer de la seconde couche	USA 4861480	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5	Ex. 6
PVDF-SCS	1)	PBIL 2)	PVDF MAD 3)	PSS 4)	Nafion 117	Nafion 117	
Couche mésoporeuse	Al2O3	TiO2	TiO2	TiO2	TiO2	TiO2	TiO2
Epaisseur de la seconde couche (µm)	1	0,25	0,3	0,4	0,5	0,1	<0,2
Débit de perméat : H <sub>2</sub> O (l.d <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ) 6MPa 40°C	95	600	2500	2100	1131	2340	3440
Débit de perméat : solution aqueuse à 25g.l <sup>-1</sup> de PEG 10005) et 25g.l <sup>-1</sup> de PEG 2006) (l.d <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ) 6 MPa 40°C U = 1ns5-1							
Retention PEG 10005) (%)		solution aq. à 50g.l <sup>-1</sup> de PEG 10005)					
Retention PEG 2006) (%)		98	98,6	98,9	99,5	99,5	98,8
Solution de NaCl = concentration en NaCl (g.l <sup>-1</sup> )		65,2	56	66,5	56	69,6	
Rétention NaCl (%)	91		5				
			10				

1) PVDF-SCS = polyfluorure de vinylidène grafted par du styrène chlorosulfoné  
 2) PBIL = polybenzimidazolone  
 3) PVDF-MAD = polyfluorure de vinylidène grafted par le méthacrylate de diaminoo éthyle.

4) PSS = polysulfone sulfoné  
 5) PEG 1000 = polyéthylène glycol ayant un poids moléculaire de 1000  
 6) PEG 200 = polyéthylène glycol ayant un poids moléculaire de 200.

## REVENDICATIONS

1. Membrane d'osmose inverse ou de nanofiltration, caractérisée en ce qu'elle comprend un support poreux en substance inorganique revêtu sur une face

- d'une première couche mésoporeuse en
- 5 matériau inorganique ayant un rayon moyen de pore inférieur à 10nm, et
- d'une seconde couche active disposée sur la première couche mésoporeuse, ayant une épaisseur de 0,1 à 1µm, réalisée en polymère organominéral
- 10 ou en polymère organique choisi dans le groupe comprenant les polysulfones sulfonées, les polybenzimidazolones, les polyfluorures de vinylidène greffés par du méthacrylate de diaminoéthyle et les ionomères perfluorés.

15 2. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que la substance inorganique du support poreux est choisie parmi l'alumine, le nickel, les alliages de nickel, l'acier inoxydable, le carbure de silicium et le carbone.

20 3. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le matériau inorganique de la première couche mésoporeuse est de l'oxyde de titane, de l'oxyde de zirconium ou de l'alumine.

25 4. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'ionomère perfluoré répond à la formule :

-(CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>-CF-  
 +  
 |  
 O  
 |  
 CF<sub>2</sub>  
 |  
 CF-CF<sub>3</sub>  
 +  
 |  
 m=0, 1, 2 ou 3  
 |  
 O  
 |  
 CF<sub>2</sub>  
 |  
 CF<sub>2</sub>  
 |  
 SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-M<sup>+</sup>

dans laquelle M représente un proton, un cation métallique ou un cation complexe, m est un nombre entier allant de 0 à 3 et n est un nombre entier allant de 0 à 16.

5. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 et 4, caractérisée en ce que le support poreux est en alumine et en ce que la première couche mésoporeuse est en oxyde de titane.

10. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle permet de retenir les solutés ayant des poids moléculaires allant de 50 à 1 000.

15. Procédé de préparation d'une membrane d'osmose inverse ou de nanofiltration selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :

a) application sur une face d'un support poreux en substance inorganique d'une solution colloïdale du matériau inorganique destiné à former la 20 première couche mésoporeuse,

b) séchage de la solution colloïdale ainsi appliquée,

c) traitement thermique de la couche séchée,

25 d) introduction dans les pores de la couche ainsi séchée d'un composé capable de boucher les pores,

30 e) mise en contact du support revêtu de la première couche mésoporeuse contenant l'édit composé avec une solution du polymère organominéral ou du polymère organique destiné à former la seconde couche dans un solvant ne dissolvant pas le composé utilisé dans l'étape d),

f) séchage de la solution pour évaporer le solvant, et

g) immersion du support ainsi traité dans un liquide capable de dissoudre le composé utilisé dans l'étape d) sans dissoudre la première couche mésoporeuse et la seconde couche active.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/FR 91/00826

## I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl. <sup>5</sup> B 01 D 69/10

## II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl. <sup>5</sup> B 01 D 69/00	B 01 D 71/00

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT<sup>9</sup>

Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	WO, A, 8806477 (TECHSEP) 7 September 1988, see page 4, ; claims 6,7 --	
A	EP, A, 0288380 (C.E.A.) 26 October 1988 (cited in the application) & US, A, 4861480 --	
A	EP, A, 0250327 (C.E.A.) 23 December 1987 (cited in the application) --	
A	EP, A, 0249513 (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 December 1987, see page 14 --	
A	I.E.C. Product Research and Development, volume 2, No 3, September 1981, American Chemical Society, (Washington,US) H.Murakami et al.: "PBIL tubular reverse osmosis. Application as low-energy concentrators", pages 501-508 --	
A	US, A, 4741744 (M.L.WU) 3 May 1988 -----	

### \* Special categories of cited documents: <sup>10</sup>

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

## IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
23 December 1991 (23.12.91)	16 January 1992 (16.01.92)
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer
European Patent Office	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9100826  
SA 52490

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 14/01/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A- 8806477	07-09-88	FR-A- 2611527		09-09-88
		EP-A, B 0302928		15-02-89
		JP-T- 1503689		14-12-89
		US-A- 4992178		12-02-91
EP-A- 0288380	26-10-88	FR-A- 2614214		28-10-88
		US-A- 4861480		29-08-89
EP-A- 0250327	23-12-87	FR-A- 2600264		24-12-87
		JP-A- 63004804		09-01-88
		US-A- 4925566		15-05-90
EP-A- 0249513	16-12-87	JP-A- 62262705		14-11-87
		US-A- 4845132		04-07-89
US-A- 4741744	03-05-88	None		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 91/00826

## I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>1</sup>

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB  
Int.C1.5 B 01 D 69/10

## II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

### Documentation minimale consultée<sup>2</sup>

Systeme de classification	Symboles de classification	
Int.C1.5	B 01 D 69/00	B 01 D 71/00

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté<sup>2</sup>

## III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS<sup>10</sup>

Catégorie <sup>9</sup>	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, <sup>12</sup> des passages pertinents <sup>13</sup>	No. des revendications visées <sup>14</sup>
A	WO,A,8806477 (TECHSEP) 7 septembre 1988, voir page 4,; revendications 6,7 ---	
A	EP,A,0288380 (C.E.A.) 26 octobre 1988 (cité dans la demande) & US, A, 4861480 ---	
A	EP,A,0250327 (C.E.A.) 23 décembre 1987 (cité dans la demande) ---	
A	EP,A,0249513 (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 16 décembre 1987, voir page 14 ---	
A	I.E.C. Product Research and Development, volume 2, no. 3, septembre 1981, American Chemical Society, (Washington, US) H. Murakami et al.: "PBIL tubular reverse osmosis. Application as low-energy concentrators", pages 501-508 ---/--	

<sup>1</sup> Catégories spéciales de documents cités:<sup>11</sup>

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant faire un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

"A" document qui fait partie de la même famille de brevets

## IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23-12-1991

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16. 01. 92

Administration chargée de la recherche internationale

OFFICE EUROPEEN DES BREVETS

Signature du fonctionnaire autorisé

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS<sup>14</sup>(SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR LA  
DEUXIEME FEUILLE)

Catégorie <sup>15</sup>	Identification des documents cités, <sup>16</sup> avec indication, si nécessaire des passages pertinents <sup>17</sup>	No. des revendications visées <sup>18</sup>
A	US, A, 4741744 (M.L.WU) 3 mai 1988 -----	

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

FR 9100826  
SA 52490

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14/01/92.

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A- 8806477	07-09-88	FR-A- 2611527 EP-A, B 0302928 JP-T- 1503689 US-A- 4992178	09-09-88 15-02-89 14-12-89 12-02-91
EP-A- 0288380	26-10-88	FR-A- 2614214 US-A- 4861480	28-10-88 29-08-89
EP-A- 0250327	23-12-87	FR-A- 2600264 JP-A- 63004804 US-A- 4925566	24-12-87 09-01-88 15-05-90
EP-A- 0249513	16-12-87	JP-A- 62262705 US-A- 4845132	14-11-87 04-07-89
US-A- 4741744	03-05-88	Aucun	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**